

論 文

強誘電体ペレット充填層部分放電プラズマによる 悪臭ガス成分処理の基礎研究

吉田 裕史*, 丸井 善一郎*, 青山 守行*

杉浦 重太*, 水野 彰**

(1989年4月21日受理)

Removal of Odor Gas Component Utilizing Plasma Chemical Reactions

Promoted by the Partial Discharge in a Ferroelectric Pellet Layer

H. YOSHIDA,* Z. MARUI,* M. AOYAMA,* J. SUGIURA* and A. MIZUNO**

(Received April 21, 1989)

When an ac voltage is applied to a ferroelectric pellet layer, a stable partial discharge can be formed inside the layer due to polarization of the ferroelectric pellet. Gas phase plasma chemical reactions can be promoted by the partial discharge. Basic experiments were conducted to remove odor gas component using the partial discharge. NH₃ mixed with dry air could be converted to NH₄NO₃ powders and H₂O mists due to the plasma chemical reactions. Pellets of catalizer for NO_x deoxidation and for ozone reductions were layered after the ferroelectric pellet layer to remove NO_x and ozone produced by the partial discharge. Using this test apparatus, removal performance for several typical odor gas component was experimentally checked.

1. はじめに

有害ガス成分の処理法として、オゾンによる酸化、活性炭や薬品による吸着等、多くの方法が研究されている。プラズマ化学すなわち放電等により生成したラジカルにより、有害ガス成分を除去する方法も有効な手段と考えられる¹⁻³⁾。ガラス管内に層状に強誘電体ペレットを充填し、その両端に交流高電圧等を印加するとガスが流れる領域全体にわたって、部分放電を発生することができる^{4,5)}。この部分放電によるプラズマ化学反応も、有害ガス成分の除去に利用できるものと考えられる。誘電率の高いペレットを使用するほど放電電力の大きい部分放電を発生させることができる。この部分放電の性質については文献5)に詳しい。ペレット誘電率の値とガス分解反応との関係は詳細に調べる必要があるが、本研究に

キーワード： プラズマ化学反応、脱臭装置、ガス処理、部分放電、集塵装置

* ブラザー精密工業(株) (472 知立市池端 2-43)
Brother Precision Ind. Co. Ltd., 2-43, Ikehata,
Chiryu, 472 Japan

** 豊橋技術科学大学電気電子工学系 (440 豊橋市天伯町)
Department of Electrical and Electronic Engineering,
Toyohashi University of Technology,
Tenpaku-cho, Toyohashi, 440 Japan

おいては、比誘電率 4500 のペレットを用い強い部分放電を発生させ有害ガス成分の一つである NH₃ をサンプルガスとしてその除去プロセスを調べた。また、脱臭装置として使用するため、NO_x、オゾン等の放電生成物の除去法の検討を行った。特に放電部に近接して触媒層を置き、部分放電プラズマにより励起された放電生成物分子が低温(室温領域)において触媒により除去できる可能性があるかどうかに着目して実験的検討を行った。

2. 実験装置

図1に実験装置を示す。ガラス管(内径 40 mm)の中に、ガス流に対し垂直に厚み 20 mm で、強誘電体ペレット(BaTiO₃, $\epsilon_s=4500$, 3 mmφ)を層状につめた。このペレット層の両端に、周波数 60 Hz の交流高電圧を印加することにより各ペレットの接点部分に高電界が形成でき、部分放電プラズマが発生できる。この部分放電プラズマの電力は、文献5)に示すように、ペレット層と等価な静電容量を持つセラミックコンデンサに交流電圧を印加し、高電圧電源の鉄損および銅損に分配される電力を測定し、この値をペレット層で部分放電を発生させた場合の電力から差し引いたものである。なお電力の測定は入力側(100 V, 60 Hz)に電流力計形電力計(横

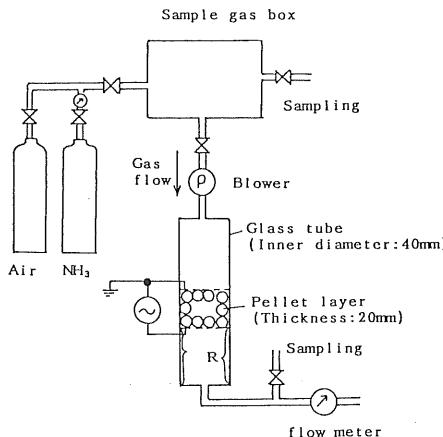


図 1 実験装置

Fig. 1 Experimental system.

河電機製 2041 型) を挿入して行った。本ペレット層のみかけ電気抵抗率は $10^{10} \Omega \text{cm}$ のオーダであり、測定された電力の大部分が部分放電プラズマの電力である。測定結果を図 2 に示す。また部分放電の様態を図 3 に示す。乾燥空気ボンベ、および NH_3 ボンベより任意の量を原臭箱 (sample gas box) へ送り拡散して NH_3 サンプルガス (10~600 ppm 程度) を作製した。サンプルガスは流量調整器によって、一定流量でペレット層内を通過し流出される。サンプルガス、および放電処理後の NH_3 濃度は、主としてガス検知管を使用して測定した。また赤外吸光分析装置により部分放電プラズマによるガス成分の変化を調べた。このために内径 40 mm、長さ約 120 mm の円筒形容器の両端にポリエチレンフィルムを張ったガス採取装置を使用して、放電処理前後のガスを採取した。以下の実験は、交流印加電圧 9 kVeff、部

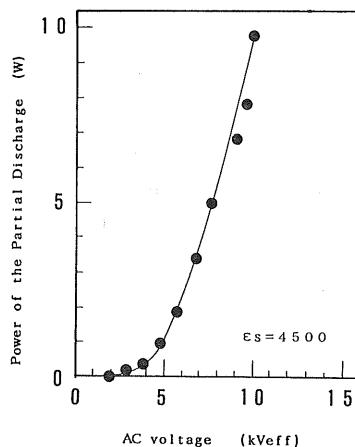


図 2 ペレット層の消費電力

Fig. 2 Power of the partial discharge.

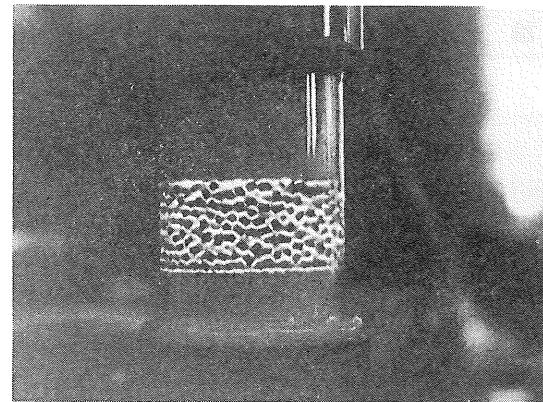


図 3 部分放電の様態

Fig. 3 The partial discharge inside the ferroelectric pellet layer.

Applied ac voltage: 9 kVeff
Frequency of the ac voltage: 60 Hz
Diameter of the layer: 40 mm
Thickness: 20 mm

部分放電電力 8 W において行った。

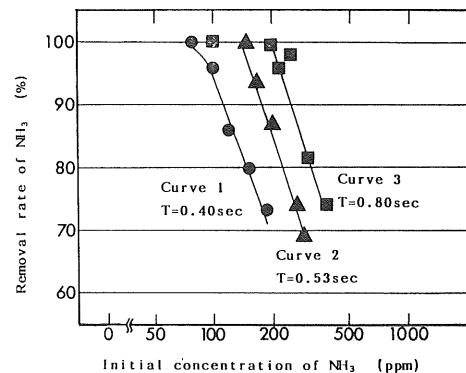
3. 部分放電プラズマによる NH_3 の除去

3.1 乾燥空気中の NH_3 の除去

サンプルガスのペレット層部分放電領域通過時間 T を一定 (0.4 s, 0.53 s, 0.80 s) とし、乾燥空気中の NH_3 濃度を 30 ppm から 400 ppm まで変化させて、 NH_3 除去率を測定した。ここで部分放電領域通過時間 T は、

$$T = L \cdot A / v_g$$

(L : ペレット層の厚み, A : ペレット層内の空隙率 0.53, v_g : ガラス管内の平均ガス流速)

図 4 NH_3 除去率と NH_3 原臭との関係Fig. 4 The removal rate of NH_3 against initial concentration of NH_3 .

Applied ac voltage: 9 kVeff
Frequency of the ac voltage: 60 Hz
Diameter of the layer: 40 mm
Thickness: 20 mm

である。NH₃除去率 $\rho\%$ は、 $\rho = (1 - c_2/c_1) \times 100 [\%]$ 、(c₁: サンプルガス NH₃濃度、c₂: 放電処理後の NH₃濃度) である。

図4に測定結果を示す。曲線1は、部分放電領域通過時間 $T=0.40\text{ s}$ (ガス流量: 2000 ml/min), 曲線2は $T=0.53\text{ s}$ (1500 ml/min), 曲線3は $T=0.80\text{ s}$ (1000 ml/min) での NH₃除去率を示す。部分放電領域通過時間 $T=0.40\text{ s}$ において、70 ppm程度の NH₃をほぼ完全に除去することができた。また、部分放電領域通過時間が長くなるにつれて高濃度の NH₃が除去できる結果が得られた。このとき、ペレット層およびそれに続くガス出口側のガラス管内壁(図1にRで示す)に白い微粒子が生成されていることが観測された。また乾燥空気を用いたにもかかわらず、水蒸気と思われる微小水滴が図1にRで示すガス出口側のガラス管内壁に付着することも観測された。なお、NH₃濃度一定にて部分放電領域通過時間 T を変化させた場合の関係を図8に点線で示す。NH₃が低濃度であるほど短い通過時間で処理できるが、 T がある閾値以下になると NH₃除去率が急激に低下することが認められた。

3.2 乾燥空気中の NH₃除去における放電生成物の検討

部分放電プラズマ処理前と処理後のガス成分を赤外吸光分析を使用して測定した。結果を図5に示す。部分放電プラズマ処理前を点線、処理後を実線で示す。放電処理後のガス中には、NH₃の吸収ラインが消え NO₂, N₂O の吸収ラインが観測された。また放電処理後の図1にRで示すペレット層のガス出口側ガラス管の内側に付着する白い微粒子は、放電により作られた NO_x が NH₃ と反応して生成した硝酸アンモニウムと思われる。このことは、図6および図7に示すように、白い微粒子と硝酸アンモニウム試薬とを、それぞれポリエチレン膜に付着

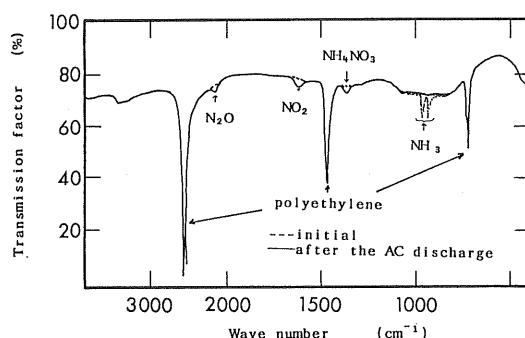


図5 放電処理前後の赤外吸光分析

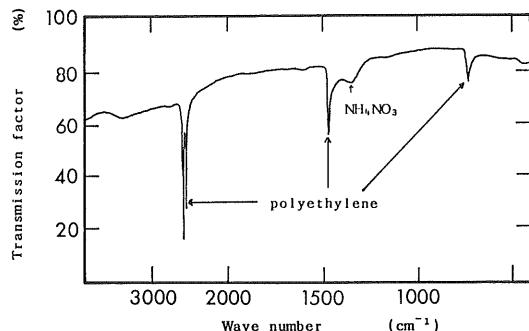
Fig. 5 IR-Spectrum data (Dry air + NH₃).Initial concentration of NH₃: 340 ppm
Detention time: $T=1.6\text{ s}$ 

図6 硝酸アンモニウムの赤外吸光分析

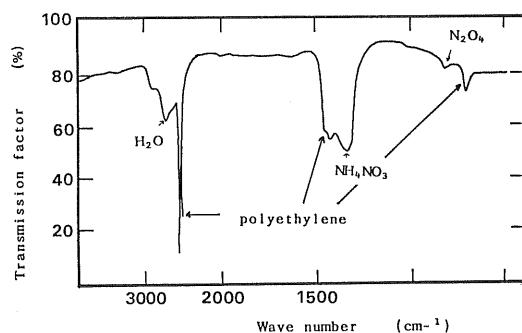
Fig. 6 IR-Spectrum data of pure NH₄NO₃.

図7 放電生成物の赤外吸光分析

Fig. 7 IR-Spectrum of white powder generated inside AC-discharge apparatus.

させ、赤外吸光分析で両者の吸収ラインを比較して確かめた。図6に硝酸アンモニウム試薬のデータを、また図7に実験によって生成した微粒子のデータを示す。微粒子は、放電処理後のガラス管内にポリエチレンフィルムを設置し、付着採取した。図7では硝酸アンモニウムの吸収ラインが見られる。また H₂O の吸収ラインおよび微量に吸着された N₂O₄ と思われる吸収ラインが見られる。H₂O は、微粒子採取後のポリエチレンフィルムが測定時に室内空気にふれ、吸着された水分のほか、放電により生成された NO_x あるいは O₃ が、NH₃、あるいは NH₃から放電により遊離した H イオンと反応して生成された水分も存在すると考えられる。いったん、H₂O が生成すると OH ラジカルによる NH₃ の分解および、H₂O による NH₃ の吸着も行われるものと考えられる。

3.3 N₂ 中の NH₃の除去

H₂O および NO_x が生成しない条件において、放電によって NH₃が分解されるかどうかを N₂ と NH₃の混合ガスにより調べた。図8に結果を示す。比較のため乾燥空気中の NH₃の除去率も示す。N₂中の NH₃も部分放電プラズマにより除去できることが判明した。赤外

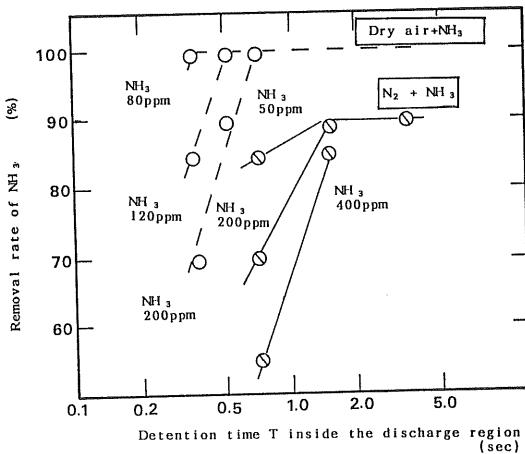
図 8 NH₃ 除去率と処理部通過時間との関係

Fig. 8 Removal rate of NH₃ vs. detention time *T* inside the discharge region.

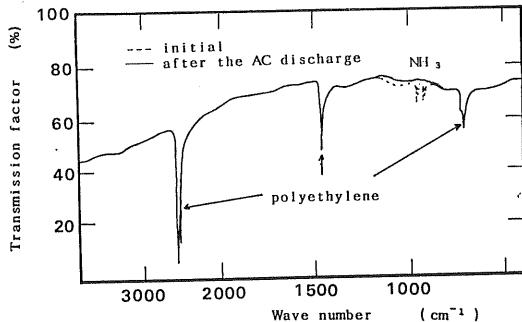
図 9 N₂ と NH₃ 混合ガスでの放電処理前後の赤外吸光分析

Fig. 9 IR-Spectrum data (N₂+NH₃).

Initial concentration of NH₃ 380 ppm
Detention time: *T*=1.6 s

吸収分析結果を図 9 に示す。この場合には、乾燥空気中の NH₃ 除去時に見られたような微粒子の生成は全く認められなかった。また NO, NO₂ の吸収ラインも見られなかった。NH₃ が N₂ と H₂ 等に分解されているのではないかと考えられる。そうであれば、NH₃ の吸収ラインが見られるはずであるが、この赤外吸光測定からは、見出せなかった。この原因の一つは、NH₃ の濃度が低すぎたためと思われるが、N₂ と NH₃ との混合ガスでの NH₃ の分解のメカニズムの究明は、今後の課題である。

3.4 投入エネルギー

図 10 に本実験条件下の乾燥空気中の NH₃ 除去プロセスにおけるガス 1 g 当りに投入された放電エネルギーと、除去された NH₃ 重量との関係を示す。データの変動が極めて大きく、投入エネルギーと NH₃ 除去量との相

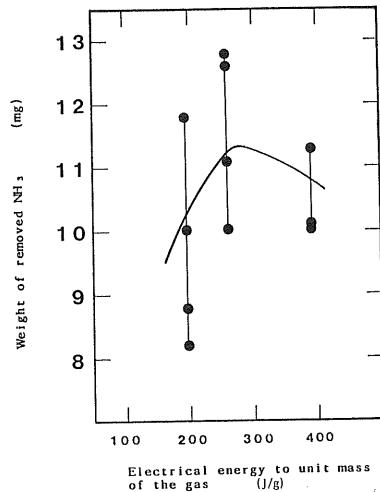
図 10 NH₃ 除去重量と投入エネルギーとの関係

Fig. 10 Weight of removed NH₃ vs. electrical energy input to unit mass of the gas (Dry air and NH₃ mixture).

関を得るためにには、さらに実験を行う必要がある。またガス条件によっても除去量が大きく影響を受けると思われる所以、最適除去条件を求めることが今後の研究課題である。

4. ペレット充填層と触媒層の組合せによるガス分解装置の検討

放電プラズマ処理を行うと放電生成物が発生する。エアロゾル状生成物は、電気集塵等により除去できると考えられるので、実際に脱臭装置を実現するためには、特に NO_x, O₃ 等のガス状放電生成物の除去が必要となる。これらの除去方法として、活性炭、ゼオライト等による吸着のほか、触媒の利用が考えられる。一般に触媒は、適当な作動温度領域において活性である。しかし温度を上げるかわりに、放電プラズマによりエネルギーをガス分子に与えることにより、触媒の活性を高め、放電生成物の処理を行うことができれば効果的な脱臭装置を実現することが可能であると考えられる。そこで、強誘電体ペレット充填層と NO_x 接触還元触媒および O₃ 分解触媒とを組み合わせた装置で、ガス状放電生成物除去を含めた NH₃ 除去効果の実験的検討を行った。

4.1 放電生成物の発生

強誘電体ペレット充填層部分放電における NO, NO₂, および O₃ の発生量を測定した。実験装置は、図 1 に示すものである。強誘電体ペレット充填層 (BaTiO₃, ε_s=4500, 3 mmφ) を 20 mm 充填させ、その両端に交流高電圧 (AC 9 kVeff) を印加した。放電電力は 8 W であ

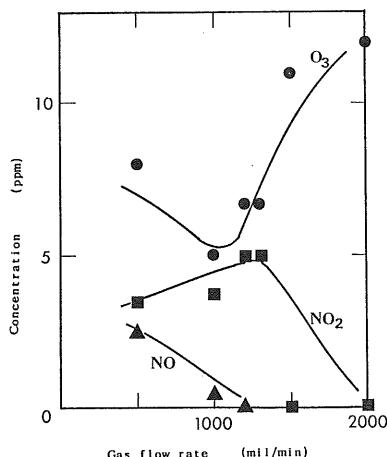


図 11 ペレット層放電における放電生成物発生量と流量との関係

Fig. 11 Concentration of NO, NO₂, and O₃ generated by the partial discharge.
(Room air 20°C, 60% RH room used, The discharge power=8 W)

る。室内空気(20°C, 60% RH)を流量 500 ml/min から 2000 ml/min まで変化させ放電部を通過させた。放電生成物、NO, NO₂ および O₃ の変化をガス検知管を使用し測定した。結果を図 11 に示す。流量 500 ml/min (部分放電領域通過時間 $T=1.60$ s) では、O₃ は 8 ppm, NO₂ は 3.5 ppm, NO は 2.5 ppm である。流量 1200 ml/min ($T=0.67$ s) では O₃ : 6.7 ppm, NO₂ : 5 ppm, NO : 0.1 ppm 以下。流量 2000 ml/min ($T=0.40$ s) では、O₃ : 12 ppm, NO₂ および NO は 0.1 ppm 以下である。流量が増すと O₃ 発生量が増加している。また流量 1200 ml/minにおいて、NO₂ 発生量が最大となっている。ガス流量 500 ml/min では部分放電によってペレット層内が高温化(約 80°C)する。このため O₃ 発生が抑制され NO₂ 発生量が増えたが、流量 1200 ml/min あたりからガス流によってペレット層内の高温化が抑制

されたため、O₃ 発生量が増したと考えられる。

4.2 触媒層接合装置による放電生成物の除去

ペレット充填層に、NO_x 触媒層と O₃ 触媒層とを接合させた装置を試作した。実験装置を図 12 に示す。ガラス管(内径 40 mm)内に、強誘電体ペレット層を 20 mm, NO_x 触媒層 10 mm, O₃ 触媒層 10 mm を接合させ、その両端に、交流高電圧(AC 9 kVeff)を印加した。流量を変えて、NO, NO₂, O₃ の発生量を検知管を使用して測定した。結果を表 1 に示す。流量 500 ml/minにおいて、強誘電体ペレット充填層で NO₂ が 3.5 ppm, NO : 2.5 ppm, O₃ : 8 ppm 発生していたものが複合装置では、NO₂ : 1 ppm, NO : 2 ppm, O₃ : 0.1 ppm 以下、にそれぞれ減少した。流量 1200 ml/min, 2000 ml/min においても、複合装置により、NO, NO₂, O₃ の放電生成物の濃度をガス検知管での検出限界以下に低減できることが判明した。このことは、部分放電プラズマによりエネルギーを与えられた放電生成物ガス分子が触媒層で反応を起こしている可能性を示してい

表 1 複合装置による放電生成物除去効果

Table 1 Outlet concentration of NO, NO₂, O₃.
(Room air 20°C, 60% RH)

v_g		NO ₂ ppm	NO ppm	O ₃ ppm
500 mil/min	A	3.5	2.5	8
	B	1	2	<0.1
1200 mil/min	A	5	<0.1	6.7
	B	2	1	<0.1
2000 mil/min	A	<0.1	<0.1	12
	B	<0.1	<0.1	<0.1

v_g : Gas flow rate

A: The ferroelectric pellet only

B: Combination of the ferroelectric pellet layer and the catalyst layers (thickness 10 mm) for NO_x and O₃ (thickness 10 mm) removal

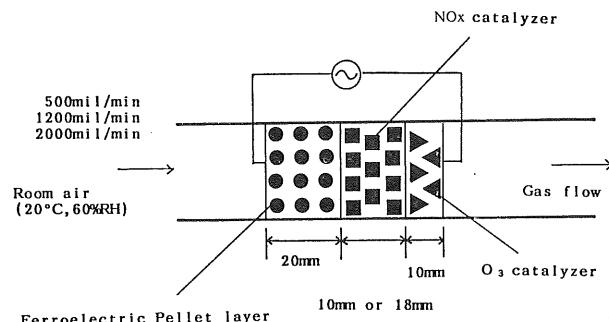


図 12 ペレット層と触媒層との複合装置

Fig. 12 Combination of the ferroelectric pellet layer and catalyst.

るものと思われる。特に流量 1200 ml/minにおいては、複合装置において NO の発生が観測された。これは触媒の還元作用により、NO_x, O₃ が減少し NO が生成されたためと思われる。このことは、触媒層を放電プラズマ領域に近づけること、あるいはプラズマ領域に置くことによって、触媒の作動温度領域以下でも化学反応を促進し得ることを示していると考えられる。プラズマと触媒との組合せによる化学反応、あるいは放電生成物除去反応の促進効果についてはさらに研究を進める必要があると考えられる。

4.3 触媒層接合装置による NH₃ 除去

図 12 の装置で、NO_x 触媒層厚さを 18 mm に増し、O₃ 触媒層厚 10 mm, ベレット層厚 20 mm として、流量 1200 ml/min にて NO₂, NO, O₃ の出口濃度を測定したところ、十分な除去効果を得た。結果を表 2 に示す。次にこの装置に NH₃ 原臭約 6 ppm のガスを流入させ脱臭効果を測定した。流量を 1200 ml/min, および 2000 ml/min で行った。その結果出口側において NO₂: 0.1 ppm 以下、NO: 0.1 ppm 以下、O₃: 0.1 ppm 以下、NH₃: 0.2 ppm 以下、であった。また官能試験において全く異臭を感じることができなかった。これより、触媒層と強誘電体ペレット充填層とを組み合わせることによって、脱臭装置が実現できるものと期待される。今後、実用化にあたっては長期間の性能劣化特性等の把握が必要であろう。またプラズマ化学反応により、エアロゾルが生成される。空気中のダストおよび生成さ

表 2 複合装置 (NO_x 触媒層 18 mm) による放電生成物除去効果

Table 2 Outlet concentration of NO, NO₂, O₃.
(Room air 20°C, 60% RH)

<i>v_g</i>		NO ₂ ppm	NO ppm	O ₃ ppm
1200 ml/min	A	5	<0.1	6.7
	B	<0.1	<0.1	<0.1

v_g: Gas flow rate

A: The ferroelectric pellet layer only

B: Combination of the ferroelectric pellet layer and the catalyst layers (thickness 18 mm) for NO_x and O₃ (thickness 10 mm) removal

れたエアロゾルの電気集塵等による除去機能を組み合わせる検討も必要であろう。

5. まとめ

強誘電体ペレット充填層での部分放電を利用したプラズマ化学反応による有害ガス成分の処理を目的として、NH₃ に着目して、その除去効果を調べた。また NO_x 等放電生成物除去を行うため、放電プラズマと触媒層との組合せ装置を試作しその性能を実験的に調べた。その結果以下の結論が得られた。

(1) 乾燥空気と NH₃ の混合気体を部分放電プラズマ中を通過させると、NH₃ の分解、および NO₂ (放電生成物) との反応により、H₂O ミストおよび、NH₄NO₃ 微粒子等が生成され NH₃ が除去できる。N₂ と NH₃ の混合気体においても NH₃ が除去できることが判明した。この場合にはミストおよび微粒子の生成は認められなかった。

(2) 強誘電体ペレット充填層放電によって、NO₂, NO, O₃ 等が生成される。NO₂ は流量 1200 ml/min にて最大となり O₃ は流量が増すにつれ発生量が増加した。これらの放電生成物は、強誘電体ペレット充填層と触媒層とを組み合わせることによって除去可能であることが判明した。このとき、プラズマによりガス分子が励起され、触媒反応を促進している可能性のあることが実験結果から示唆された。

本実験に対し御助力を賜わった和光成工業株式会社、伊藤弘志氏に深く感謝する。

参考文献

- 1) A. Mizuno, J.S. Clements and R.H. Davis : IEEE Trans. IAS, IA-22 (1986) 516
- 2) 占部武生, 吳 彰, 小野雅司, 増田閃一 : 静電気学会誌, 12 (1988) 354
- 3) J.S. Clements, A. Mizuno, W.C. Finney and R.H. Davis : IEEE Trans. IAS, IA-25 (1989) 62
- 4) 水野 彰, 伊藤弘志 : 静電気学会講演論文集 '88, p. 337, 静電気学会 (1988)
- 5) 伊藤弘志 : 静電気学会第1回研究会資料 '89, p. 38, 静電気学会 (1989)